

51

Int. Cl. 2:

C 08 L 77/00

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 K 3/24

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 26 43 204 A 1

11

Offenlegungsschrift 26 43 204

21

Aktenzeichen:

P 26 43 204.2

22

Anmeldetag:

25. 9. 76

43

Offenlegungstag:

6. 4. 78

31

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zum Stabilisieren von Polyamiden

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Cordes, Claus, Dipl.-Chem. Dr., 6719 Weisenheim;
Horn, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 6945 Hirschberg;
Weiss, Hans-Peter, Dipl.-Chem. Dr., 6701 Altrip;
Gutsche, Herbert, Dipl.-Ing., 6711 Beindersheim

DE 26 43 204 A 1

2643204

Patentansprüche

1. Verfahren zum Stabilisieren von thermoplastischen Polyamiden mit Kupferverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man in ein thermoplastisches Polyamid A mit einem K-Wert (nach Fikentscher) von höher als 65 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Polyamid A, eines homogenen Konzentrats aus 68 bis 97,6 Gew.% eines Polyamids B mit einem K-Wert zwischen 60 und 85,
0,1 bis 2 Gew.% Kupfer(I)-bromid oder Kupfer(I)-jodid und
2 bis 30 Gew.% Calciumbromid, Zinkbromid oder Magnesiumbromid,
einarbeitet.
2. Verfahren zum Stabilisieren von thermoplastischen Polyamiden mit Kupferverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zu stabilisierende Polyamid A Polyamid-6 oder Polyamid-6,6 ist.
3. Verfahren zum Stabilisieren von thermoplastischen Polyamiden mit Kupferverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid B Poly- ϵ -Caprolactam oder ein Copolyamid ist, welches überwiegende Mengen ϵ -Caprolactam einkondensiert enthält.
4. Verfahren zum Stabilisieren von thermoplastischen Polyamiden mit Kupferverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das homogene Konzentrat hergestellt wurde durch Aufschmelzen des Polyamids B bei 200 bis 300°C und Vermischen mit den Stabilisatoren.
5. Verfahren zum Stabilisieren von thermoplastischen Polyamiden mit Kupferverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid A und das homogene Konzentrat im festen Zustand vermischt, anschließend bei Temperaturen zwischen 200 und 320°C aufgeschmolzen und dann thermoplastisch verarbeitet wird.

809814/0028

6. Verfahren zum Stabilisieren von thermoplastischen Polyamiden mit Kupferverbindungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung thermoplastisch zu Folien oder Halbzeug extrudiert wird.

BASF Aktiengesellschaft

ad

Verfahren zum Stabilisieren von Polyamiden

Es ist bekannt, daß Polyamide durch Kupferhalogenide allein oder in Kombination mit anderen Verbindungen gegen den Einfluß von Licht und Wärme stabilisiert werden können. So werden gemäß der BE-PS 605 102 Gemische aus Kupferjodid und einem Alkalijodid als Stabilisatoren für Polyamide verwendet.

In der DT-OS 2 254 408 ist ein Vierkomponenten-Stabilisatorsystem für Polyamid beschrieben, welches außer einem Kupferhalogenid noch ein Alkali- oder Erdalkalihalogenuid, sowie ein organisches Phosphin und eine Phenolverbindung enthält.

Eine gebräuchliche Methode zum Einarbeiten von Stabilisatoren in Polyamide besteht darin, daß man das feste Stabilisatorsystem in einem Mischer auf das Polyamid-Granulat auftrommelt und das Granulat anschließend wie beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band VI, Polyamide, Hauser-Verlag, München, 1966, beschrieben, konfektioniert. Nachteilig bei diesen Verfahren ist jedoch, daß aufgrund der schlechten Löslichkeit und der niederen Lösegeschwindigkeit eine gleichbleibende, reproduzierbar optimale Verteilung des Stabilisatorsystems nicht gewährleistet ist. Das führt zu einer starken Beeinträchtigung der Stabilität. Weiterhin ergeben sich hierdurch nachteilige Folgen für die elektrische Durchschlagfestigkeit. Auch kann es zu starken Farbschwankungen bei den stabilisierten Massen kommen.

Nachteilig ist ferner, daß so für das Einbringen des Stabilisatorsystems ein besonderer Verfahrensschritt zwischen der Polymerisation und der Verarbeitung zu Formteilen erforderlich ist. Dieser Verfahrensschritt ist nicht nur aufwendig, sondern führt auch zu einem Abbau des Polymeren, der sich insbesondere bei hochmolekularen Produkten, die bevorzugt zur Folien- und Halbzeugextrusion verwendet werden, in einer Verminderung der Viskosität und der Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften auswirkt.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die oben aufgeführten Nachteile zu vermeiden. Es war weiterhin Aufgabe der Erfindung, insbesondere hochmolekulare Polyamide für die Extrusionsverarbeitung zu Folien und Halbzeug zu stabilisieren. Außerdem war es eine Aufgabe der Erfindung, Polyamide ohne unerwünschte toxische Wirkungen hochwirksam zu stabilisieren.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man zum Stabilisieren von Polyamid ein festes, homogenes Konzentrat aus einem Kupfer(I)-bromid oder -jodid und einem Calcium-, Zink- oder Magnesium-bromid in Polyamid verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zum Stabilisieren von thermoplastischen Polyamiden mit Kupferverbindungen, wobei in ein thermoplastisches Polyamid A mit einem K-Wert nach Fikentscher von höher als 65 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Polyamid A, eines homogenen Konzentrats aus 68 bis 97,9 Gew.% eines Polyamids B mit einem K-Wert zwischen 60 und 85,

0,1 bis 2 Gew.% Kupfer-(I)-bromid oder -jodid und 2 bis 30 Gew.% Calcium-, Zink- oder Magnesiumbromid, einarbeitet.

Bevorzugt enthält das stabilisierte thermoplastische Polyamid Kupfer in Mengen zwischen 10 und 200 ppm, bezogen auf Polyamid. Die zugesetzten Bromide des Calciums, Zinks oder Magnesiums haben nicht nur einen synergistischen Effekt auf die Stabilisatorwirkung des Kupfers, gleichzeitig verringern sie die unerwünschte Verfärbung des Polyamids, welche durch das Kupfer hervorgerufen werden kann. Im Gegensatz zu den sonst üblichen, als Synergisten verwendeten Alkalijodiden sind die erfindungsgemäß eingesetzten Bromide in den angegebenen Mengen nicht toxisch.

Während Mischungen von Polyamiden mit den bekannten Stabilisatoren in geringeren, für die direkte praktische Verwendung üblichen Mengen - wie oben ausgeführt - nicht homogen sind, sind überraschenderweise Konzentrate, welche das Stabilisatorsystem in den erfindungsgemäßen Mengen enthalten, homogen, d.h., sie stellen einphasige, feste Lösungen dar, die klar durchsichtig sind.

Das zu stabilisierende Polyamid A hat einen K-Wert von größer als 65; vorzugsweise liegt er zwischen 70 und 95. Für die Verwendung auf dem Foliensektor werden Polyamide mit K-Werten von größer als 80 eingesetzt; bei anderen Anwendungsgebieten können die Viskositäten auch niedriger liegen. Als Polyamid A wird vorzugsweise Polyamid-6 oder Polyamid-6,6 eingesetzt; man kann aber auch Polylaurinlactam oder Polyaminoundecansäure einsetzen, ebenso Polyamide, die z.B. aus Hexamethyldiamin und Sebazinsäure, Azelainsäure oder Dodecandisäure aufgebaut sind.

Polyamid A und Polyamid B können verschieden oder auch identisch sein. Der K-Wert von Polyamid B liegt zwischen 60 und 85, vorzugsweise zwischen 65 und 75. Bevorzugt wird Poly- ϵ -Caprolactam eingesetzt, man kann jedoch auch Copolyamide des ϵ -Caprolactams mit Laurinlactam oder Aminoundecansäure oder mit Salzen des Hexamethyldiamin und Adipinsäure, Sebazinsäure, Azelainsäure oder Dodecandisäure verwenden.

Zum Aufschmelzen des Polyamid B werden vorzugsweise Temperaturen zwischen 200 und 300°C angewendet. Das Untermischen der Zusätze kann mit üblichen Rühr- und Mischeinrichtungen erfolgen. Bevorzugt werden ein- oder zweiwellige Mischextruder verwendet. Dabei hat es sich als günstig erwiesen, die Additive vor dem Einmischen zu zerkleinern und zu mahlen. Die Konzentration des Kupfer(I)-jodids oder des Kupfer(I)-bromids im Konzentrat liegt zwischen 0,1 und 2, vorzugsweise zwischen 0,2 und 1 Gew.%. Es ist auch möglich, Mischungen aus Kupfer(I)-jodid und Kupfer(I)-bromid zu verwenden.

Die Konzentration an Calcium-, Zink- oder Magnesiumbromid in der Mischung beträgt gemäß der Erfindung 2 bis 30, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.%. Es ist möglich, auch Mischungen der einzelnen Verbindungen zu verwenden. In einer aus Gründen der Toxizität besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man Kupfer(I)-bromid und Calciumbromid. Gegebenenfalls ist es vorteilhaft, neben den erfindungsgemäßen Additiven weitere Zusätze einzuarbeiten, wie z.B. Nukleierungsmittel, Schmier- und Entformungsmittel, andere Stabilisatoren und sonstige Zusätze. So hat

sich ein Zusatz von niedermolekularen aliphatischen Amiden oder Estern mit 5 bis 25 C-Atomen pro Amid- oder Estergruppe, wie z.B. N,N'-Distearyläthylendiamin als Verarbeitungshilfsmittel als vorteilhaft erwiesen. Insbesondere zur Herstellung von stabilisierten Folien ist auch ein Zusatz von 0,01 bis 1 Gew.% sehr feinteiligen Talkums günstig. Nach dem Einmischen der erfindungsgemäßen Zusätze in die Schmelze kann diese z.B. zu Strängen verformt, gekühlt und granuliert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform, die vor allem bei der Herstellung von Folien oder Monofilen angewandt wird, soll die Schmelzviskosität des Konzentrats etwa gleich sein wie die Schmelzviskosität des Polyamids A. Vorteilhaft ist, wenn sich die Viskositäten um weniger als 1000, vorzugsweise weniger als 300 poise unterscheiden.

Zur Stabilisierung der thermoplastischen Polyamide A werden diese mit dem festen Stabilisatorkonzentrat vermischt. Die Mischung kann dabei auf üblichen Mischvorrichtungen durch Aufschmelzen und ausreichendes Vermischen erfolgen. Vorteilhaft können z.B. Mischextruder verwendet werden. Das Verhältnis von Polyamid A und Stabilisatorkonzentrat hängt dabei von der Mischwirkung der verwendeten Vorrichtung, der gewünschten Stabilisierung und der Stabilisatorkonzentration im Konzentrat ab. Es hat sich herausgestellt, daß man besonders gute Ergebnisse erhält, wenn dem Polyamid A 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.% Konzentrat zugesetzt werden.

Gemäß der Erfindung kann das stabilisierte Polyamid A noch bis zu 60 Gewichtsteile Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Glasfasern, Glaskugeln, Talkum, Glimmer, Kreise und andere faserförmige, plättchenförmige oder sonstige Zusätze enthalten. Außerdem kann das Polyamid mit bis zu 15 Gew.% anderer Polymerer modifiziert sein, wie z.B. Polyäthylen, Polyestern oder elastomeren Polymeren. Die oben genannten Zusätze können gleichzeitig mit dem Stabilisatorkonzentrat in das Polyamid eingearbeitet werden, gegebenenfalls unter Zugabe von Pigmenten, Verarbeitungshilfsmitteln u.a..

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Mischung von zu stabilisierendem Polyamid A und dem Stabilisator-konzentrat gemeinsam mit dem Aufschmelzen für eine thermoplastische Verarbeitung z.B. beim Spritzguß, bei der Monofil- oder Folienextrusion oder bei der thermoplastischen Herstellung von Profilen. Für die thermoplastische Verarbeitung wird dann ein Gemenge aus granuliertem Polyamid A und granuliertem festem Stabilisatorkonzentrat eingesetzt.

Diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist insbesondere geeignet zur Herstellung von hitzestabilisierten Polyamidfolien durch Breitschlitzextrusion oder nach dem Blasfolienverfahren mit Foliendicken bis zu 200 µm z.B. für die Verpackung von Lebensmitteln.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die Unzulänglichkeiten und Schwierigkeiten, die sich aus der schlechten Löslichkeit und Verteilbarkeit der bisher angewendeten Stabilisatorsysteme in Polyamid ergeben, vermieden werden. Die erfindungsgemäß erhaltenen, überraschenderweise homogenen Konzentratlösungen lassen sich hervorragend in Polyamiden verteilen.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher, daß es reproduzierbar und mit gleichbleibender Eigenfarbe zu Polyamidformkörpern mit hoher Hitzestabilität führt. Man kann also unter Verwendung von toxisch unbedenklichen Stabilisatorzusätzen und ohne viskositätsvermindernden Verfahrensschritt Formkörper, insbesondere Folien für die Verpackung z.B. von Lebensmitteln, mit sehr hoher Hitzestabilität herstellen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Folien weisen eine gute Eigenfarbe und hohe Transparenz auf und sind insbesondere frei von Stippen. Ein weiterer Vorteil ist, daß sich die Stabilisierung des Polyamids mit einer minimalen Menge an Kupferionen im Polyamid erzielen läßt.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäß zuzusetzenden Mischung besteht darin, daß das Konzentrat unbegrenzt lagerstabil und transportabel ist. Aus diesem Grunde ist es universell zur Stabilisierung von Polyamiden geeignet. Es kann beispielsweise

809814/0028

den Polyamid-Formmassen, gegebenenfalls zusammen mit Farbzuschlägen, Füllstoffen u.a., vor der Konfektionierung zugesetzt werden. Auch kann es von den Weiterverarbeitern unmittelbar den Polyamiden vor der Herstellung von Spritzgußartikeln und Folien beigemischt werden.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht. Die K-Werte nach Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58 (1932) wurden 0,5 %ig in 96 %iger Schwefelsäure gemessen.

Beispiel 1

Herstellung eines Stabilisatorkonzentrats

3630 Teile Polyamid-6-Granulat mit einem K-Wert von 71 wurden mit 336 Teilen (= 8,4 %) Calciumbromid-Pulver und 35 Teilen (= 0,975 %) Kupfer(I)-bromid in einem Mischer bei Raumtemperatur gemischt. Anschließend wurde die Mischung auf einem Extruder bei 260°C aufgeschmolzen und mit einem Durchsatz von 30 kg/h extrudiert. Die Schmelze wurde gestranzt, granuliert und das Granulat im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Das Produkt stellte eine homogene feste Lösung dar, was durch Spritzgußverarbeitung zu völlig transparenten Teilen geprüft werden kann. Bei analytischer Prüfung wurden 0,385 % Cu und 7,25 % Br gefunden.

Beispiel 2

100 Teile eines Polyamid-6,6-Granulats mit einem K-Wert von 72 wurden mit 2 Teilen des Konzentrats gemäß Beispiel 1 in einem Mischer vermischt. Aus der Granulatmischung wurden durch Spritzguß Normkleinstäbe nach DIN 53 453 hergestellt. Der analytisch ermittelte Cu-Gehalt der Normkleinstäbe betrug 77 ppm. Zur Prüfung der Hitzestabilisierung wurde die Lochkerbschlagzähigkeit an Normprüfstäben nach DIN 53 453 gemessen. Die Normkleinstäbe der Abmessungen 4 x 6 x 50 mm wurden in der Mitte mit einer Bohrung von 3 mm Durchmesser versehen und bei 140°C an der Luft gelagert.

Nach bestimmten Tagen wurden je Materialprobe 10 Stück entnommen und die Lochkerbschlagzähigkeit wie in "Kunststoff" 57 (1967), S. 825 bis 828 beschrieben, bestimmt.

Beispiel 3 (Vergleich)

Polyamid-6,6 mit einem K-Wert von 72 wurde entsprechend Beispiel 2 ohne erfindungsgemäßen Zusatz im Spritzguß zu Normkleinstäben nach DIN 53 453 verarbeitet. Die Prüfung erfolgte wie in Beispiel 2.

Beispiel 4 (Vergleich)

100 Teile eines Polyamid-6,6 mit einem K-Wert von 72, 0,0175 Teile Kupfer(I)-bromid und 0,2 Teile Kaliumbromid wurden in einem Mischer vermischt. Aus der Mischung wurden wie im Beispiel 2 Normkleinstäbe durch Spritzguß hergestellt und entsprechend geprüft. Der analytisch ermittelte Cu-Gehalt der Normkleinstäbe betrug 77 ppm.

Meßergebnisse der Beispiele 2, 3 und 4

| Beispiel | Lochkerbschlagzähigkeit $[KJ/m^2]$ nach | | | | | | |
|----------|---|-----|-----|----|----|----|----------|
| | 0 | 3 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 Tagen |
| 2 | 64 | 65 | 61 | 61 | 46 | 37 | 37 |
| 3 | 68 | 6,5 | 4,1 | - | - | - | - |
| 4 | 65 | 61 | 55 | 40 | 23 | 16 | 7,5 |

Beispiel 5

- a) Auf einem 60er Demag-Extruder (3 Zonenschnecke, 24D, ER-EW-PA-Wendelverteiler 120 mm Ø, Spalt 1 mm) wurden bei 280°C Blasfolien mit einer Dicke von 18-20 µm hergestellt. Als Ausgangsmaterial wurde ein Granulatgemenge bestehend aus 98 Teilen Polyamid-6,6 mit einem K-Wert von 91,5 und 2 Teilen des Konzentrates gemäß Beispiel 1 verwendet.

- b) Zum Vergleich wurden Blasfolien ohne Konzentratzusatz hergestellt.

Die hergestellten Folien wurden auf ihre Hitzebeständigkeit durch Lagerung bei 200°C und anschließendem Zugversuch nach DIN 53 455 geprüft. Ferner wurde die optische Folienqualität visuell beurteilt.

Ergebnis:

| visuelle Folien- beurteilung | Zugversuch nach DIN 53 455, Reißdehnung (%) nach Lagerung bei 200°C von | | |
|---------------------------------|--|--------------|-------------------|
| | 0 | 1 | 2 (Stunden) |
| a) sehr gut | 300 | 247 | 233 |
| b) wie bei a) | 300 | nicht meßbar | Material zerstört |